

MENU | SEARCH | INDEX | DETAIL | BACK | NEXT

3/5



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09045623

(43)Date of publication of application: 14.02.1997

(51)Int.CI.

H01L 21/205

C23C 16/44

H01L 21/3065

(21)Application number: 07193490

(71)Applicant:

ANELVA CORP

(22)Date of filing: 28.07.1995

(72)Inventor:

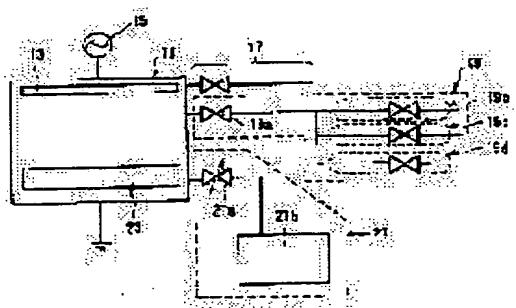
HONDA NAMIKO

(54) CLEANING METHOD OF PLASMA CVD SYSTEM AND PLASMA CVD SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily eliminate a cleaning gas itself and to reduce the residue of a cleaning by-product by using hydrofluoric gas as a cleaning gas when cleaning a film-formed by-product adhered to, for example, the inner wall of a reaction room.

SOLUTION: A reaction room 11, an electrode 13, a high-frequency power application means 15, a gas introducing means 17 for generating a thin film, an exhaust system 21, and a substrate holder 23 are constituted of conventional known ones. A hydrofluoric gas introducing means 19 is constituted of a cleaning gas supply/stop valve 19a, a hydrofluoric gas introducing line 19b, a rare gas introducing line 19c, and an oxidizing gas introducing line 19d. When cleaning a film-forming by-product, hydrofluoric gas, the mixed gas of hydrofluoric gas and rare gas, the mixed gas of hydrofluoric gas and



oxidizing gas, or the mixed gas of hydrofluoric gas, rare gas, and oxidizing gas is introduced, thus performing ~~cleaning treatment~~ using the plasma of the hydrofluoric gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

01877

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-45623

(43)公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/205			H 01 L 21/205	
C 23 C 16/44	200 D 3456		C 23 C 16/44	J
H 01 L 21/3065			H 01 L 21/302	F
				B

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平7-193490

(22)出願日 平成7年(1995)7月28日

(71)出願人 000227294

アルバ株式会社

東京都府中市四谷5丁目8番1号

(72)発明者 本田 七美子

東京都府中市四谷5丁目8番1号 日電ア

ルバ株式会社内

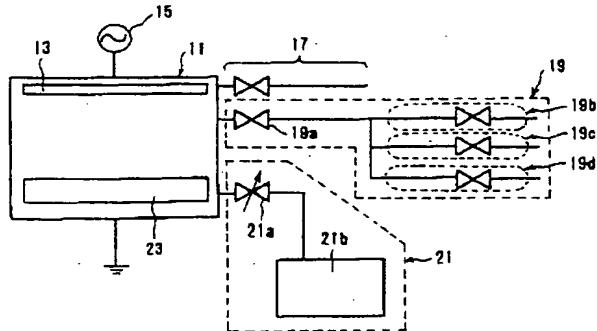
(74)代理人 弁理士 大垣 勤

(54)【発明の名称】 プラズマCVD装置のクリーニング方法およびプラズマCVD装置

(57)【要約】

【課題】 プラズマCVD装置の反応室11の内壁の成膜副生成物のクリーニングをクリーニングガスのプラズマにより行なうに当たり、従来に比べ安価でかつクリーニングガス自体の除害が容易で然もクリーニング副生成物の残留の少ない方法を提供する。

【解決手段】 クリーニングガスとして、フッ化水素ガス、或はフッ化水素ガスと希ガスとの混合ガス、或はフッ化水素ガスと酸化性ガスとの混合ガス、或はフッ化水素ガスと希ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いる。



11 : 反応室	13 : 電極
15 : 高周波電力印加手段	17 : 複数作成用ガス導入手段
19 : フッ化水素ガス導入手手段	19a : クリーニングガス供給・停止バルブ
19b : フッ化水素ガス導入系	19c : 希ガス導入系
19d : 酸化性ガス導入系	21 : 排気系
21a : 圧力調整弁	23 : 基板ホールダ
21b : 真空ポンプ	

発明の実施の形態の説明図(その1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧可能な反応室と、該反応室内に設けられた電極と、該電極に高周波電力を印加する手段と、前記反応室内へ薄膜作成用のガスを導入する手段とを具えたプラズマCVD装置の反応室内壁等に付着した成膜副生成物を、クリーニングガスの放電プラズマによりクリーニングする方法において、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスを用いることを特徴とするプラズマCVD装置のクリーニング方法。

【請求項2】 請求項1に記載のプラズマCVD装置のクリーニング方法において、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスと希ガスとの混合ガスを用いることを特徴とするプラズマCVD装置のクリーニング方法。

【請求項3】 請求項1に記載のプラズマCVD装置のクリーニング方法において、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いることを特徴とするプラズマCVD装置のクリーニング方法。

【請求項4】 請求項1に記載のプラズマCVD装置のクリーニング方法において、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスと希ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いることを特徴とするプラズマCVD装置のクリーニング方法。

【請求項5】 減圧可能な反応室と、該反応室内に設けられた電極と、該電極に高周波電力を印加する手段と、前記反応室内へ薄膜作成用のガスを導入する手段と、前記反応室内壁等に付着した成膜副生成物をクリーニングガスの放電プラズマによりクリーニングするためのクリーニングガス導入手段とを具えたプラズマCVD装置において、前記クリーニングガス導入手段としてフッ化水素ガス導入手段を具えたことを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項6】 請求項5に記載のプラズマCVD装置において、前記フッ化水素ガス導入手段を、フッ化水素導入系と、希ガス導入系および酸化性ガス導入系の双方または一方とを具えものとしたことを特徴とするプラズマCVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、プラズマCVD装置の反応室内壁や電極等に付着する成膜副生成物のクリーニング方法およびその実施に好適なプラズマCVD装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラズマCVD装置により目的の基板上に成膜を行なうと、該基板上はもとより反応室内壁や電極上にも、同様の膜や、プラズマ重合により発生した粉が付着する。これら膜や粉を説明の都合上、成膜副生成

物と称する。成膜副生成物は、目的の成膜を繰り返すにしたがってその膜厚が増加し、ある厚さ以上になると剥離し塵埃となる。この塵埃は、基板上に付着すると基板に形成される薄膜に欠陥を生じさせる原因となりひいてはこの薄膜を用いて製造される製品の歩留を低下させる原因になる。このため、従来のプラズマCVD装置では、成膜副生成物が剥離する膜厚に達する前に、成膜副生成物を除去する必要があった。

【0003】 一方、プラズマCVD装置では、反応室内において減圧下で薄膜を作成するので、メンテナンス時間削減によるスループット向上を図るには、反応室を大気に開放することなくかつ短時間で成膜副生成物をクリーニング(除去)できることが好ましい。これは、歩留や装置稼働率が重要視される量産用のプラズマCVD装置において特に重要である。

【0004】 そこで、プラズマCVD装置において成膜副生成物を除去する場合、クリーニングガスのプラズマを用いる方法が採られている。そして、クリーニングガスとしては、常温で安定かつ必要なエッチングレートを確保できる等の理由から、NF₃、C₂F₆、CF₄、SF₆等のガスが用いられている(例えば文献I:ディスプレイ ニュアクチュアリング テクノロジ カンファレンス(Display Manufacturing Technology Conference(1995) 予稿集pp.69-70)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、クリーニングガスとしてNF₃を用いた場合は例えば主に以下の3つの理由から製造コストを高めてしまうという問題があった。

【0006】 第1に、ガス自体が高価である。そのため、典型的な量産用プラズマCVD装置の減価償却費を除いたランニングコストのうち、NF₃ガスそのものの費用の割合は、50%を越えている。

【0007】 第2に、NF₃は常温で化学的に安定であるため、その除外および検知が容易でなく、その除外設備および検知設備を用意するための初期投資がかさんでしまう。また、除外のためのランニングコストも高いものとなる。

【0008】 第3に、NF₃を用いるとクリーニング副生成物として珪フッ化アンモニウム((NH₃)₂SiF₆)が反応室内壁や排気配管内部に生成する。このクリーニング副生成物は成膜副生成物の場合と同様に発塵源となる。また、真空ポンプ等の排気系を損傷する。これらを防止するために、反応室や排気系を大気放置してそこを水拭きしたり、或は、フッ素ガスによるクリーニング(プラズマではなく単にフッ素ガスを用いたクリーニング)をする等を行なう必要が生じ、結局スループットの低下、装置のランニングコストの増加を引き起こすことになる。

【0009】 また、C₂F₆やCF₄ガスは地球温暖化

の原因と考えられているガスであるため、使用を控えたいたものである。また、これらガスも非常に安定であるため除外設備が高価なものとなる。また、これらガスを使用した後は反応室内に炭素或はフッ化炭素が残留するため、クリーニング後に成膜される目的の薄膜の膜質を劣化させる危険性が高い。

【0010】また、SF₆を用いた場合も、反応室中に硫黄或は硫黄化物が大量に残存してしまう。

【0011】この発明はこのような点に鑑みなされたものであり、従ってこの発明の目的は、クリーニングガスによるプラズマを用いたプラズマCVD装置のクリーニング方法であって、従来に比べ安価でかつクリーニングガス自体の除外が容易で然もクリーニング副生成物の残留の少ない方法と、その実施に好適なプラズマCVD装置とを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的の達成を図るために、この出願の第一発明によれば、減圧可能な反応室と、該反応室内に設けられた電極と、該電極に高周波電力を印加する手段と、前記反応室内へ薄膜作成用のガスを導入する手段とを具えたプラズマCVD装置の反応室内壁等に付着した成膜副生成物を、クリーニングガスの放電プラズマによりクリーニングする方法において、クリーニングガスとしてフッ化水素ガス(HFガス)を用いることを特徴とする。

【0013】HFガスは、(1). 安価(NF₃ガスの1/3の値段)、(2). 水スクラバーでの溶解、中和により簡単に除去が可能、(3). 例え上記(2)の方法等により除去ができるので環境や人体に与える影響が比較的小さい、(4). その化学的反応性の高さから、成膜副生成物を良好に分解し在留させない(5). その化学的反応性の高さから検知が容易である、(6). 反応室内に残留するのはフッ素と水素だけなので、フッ素と窒素が残留するNF₃や、フッ素と硫黄が残留するSF₆や、フッ素と炭素が残留するCF₄等の従来のクリーニングガスに比べて、目的の膜を劣化させにくい、クリーニング副生成物の生成が少ない等の、クリーニングガスに必要な種々の特徴を有している。このため、従来のクリーニングガスを用いていた場合に生じていた問題点を解決できる。

【0014】なお、この第一発明の実施に当たり、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスと希ガスとの混合ガスを用いるのが好適である。希ガスとしての例えH₂やArをHFガスに添加すると、後述の実験結果から分かる様に、HFガスのみの場合に比べ、改善効果がさらに向上する。その理由は、HFガス中の希ガスがHFプラズマを拡散させクリーニング速度を向上させるためであろうと考えられる。一般にプラズマのマイナス電荷の支配種は、質量の小さな電子であるので、拡散し易く、プラズマは広がろうとする。HFプラズマはマイナス電荷の支配種が質量の大きなF⁻イオンであるため、両極

性拡散が抑制されてプラズマが萎縮してしまう。しかし、HFプラズマに準安定状態を持つHeやArなどの希ガスを加えると、ペニング効果によって電離が促進され、マイナス電荷の支配種が電子になる。このことにより、両極性拡散が起こり易くなりプラズマが広がる。プラズマが反応室内の隅々まで広がることで、反応室内の隅でのエッチング速度を向上させ、クリーニング速度を向上させることが可能になる。なお、希ガスを用いると述べたが希ガスのうちに特にArやHeは、他の希ガスに比べ安価である等の理由からHFガスと混合して用いて好適である。また、フッ化水素ガスに対する希ガスの混合割合であるが、希ガス/(希ガス+フッ化水素ガス)でいって5~80%の範囲が良いと考える。混合割合が5%より少ないと希ガスを混合する効果があまり現れず、80%より多いとフッ化水素ガスの効果があまり現れないからである。

【0015】また、この第一発明の実施に当たり、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いるのも好適である。この場合も後述の実験結果からも理解出来る様にクリーニング速度の改善効果が現れる。HFガス中の酸化性ガスは成膜副生成物中の水素化物から水素を抜き出す作用があり、フッ化すなわちクリーニングを促進するものと考えられる。ここで、酸化性ガスは目的に合致する種々のものを用い得る。例え、酸素ガスまたは、水、メタノール、エタノール、その他のアルコール若しくは硝酸などをガス発生源とする各種ガスはこの発明でいう酸化性ガスとして用い得る。なお、フッ化水素ガスに対する酸化性ガスの混合割合であるが、酸化性ガス/(酸化性ガス+フッ化水素ガス)でいって5~80%の範囲が良いと考える。混合割合が5%より少ないと酸化性ガスを混合する効果があまり現れず、80%より多いとフッ化水素ガスの効果があまり現れないからである。

【0016】また、この第一発明の実施に当たり、クリーニングガスとしてフッ化水素ガスと希ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いるのも好適である。希ガスおよび酸化性ガスの相乗的な改善効果が得られるからである。

【0017】また、この出願の第二発明によれば、減圧可能な反応室と、該反応室内に設けられた電極と、該電極に高周波電力を印加する手段と、前記反応室内へ薄膜作成用のガスを導入する手段と、前記反応室内壁等に付着した成膜副生成物をクリーニングガスの放電プラズマによりクリーニングするためのクリーニングガス導入手段とを具えたプラズマCVD装置において、前記クリーニングガス導入手段としてフッ化水素ガス導入手段を具えたことを特徴とする。なお、この第二発明の実施に当たり、前記フッ化水素ガス導入手段を、フッ化水素導入系と、希ガス導入系および酸化性ガス導入系の双方または一方とを具えものとするのが好適である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照してこの出願の第一および第二発明の実施の形態について併せて説明する。ただし以下の説明で用いる各図はこの発明を理解出来る程度に概略的に示してあるにすぎない。また、各図において同様な構成成分については同一の番号を付して示してある。

【0019】先ず、第一発明の実施に好適なプラズマCVD装置の構成について説明する。図1はその説明に供する図である。このプラズマCVD装置は、減圧可能な反応室11と、この反応室11内に設けられた電極13と、この電極13に高周波電力を印加する手段15と、反応室11内へ薄膜作成用のガスを導入する手段17と、前記反応室内壁等に付着した成膜副生成物をフッ化水素ガスの放電プラズマによりクリーニングするためのフッ化水素ガスを反応室11に導入するための手段19とを具えている。なお、図1において、21は反応室を減圧状態にするための排気系を示す。この排気系21は、圧力調節弁21aおよび真空ポンプ21bで構成してある。また23は基板ホルダを示す。

【0020】ここで、反応室11、電極13、高周波電力印加手段15、薄膜作成用ガス導入手段17、排気系21および基板ホルダ23は、従来公知の好適なもので構成出来る。

【0021】また、フッ化水素ガス導入手段19は、この図1の例では、クリーニングガス供給・停止バルブ19aと、フッ化水素ガス導入系19bと、希ガス導入系19cと、酸化性ガス導入系19dとで構成してある。これらフッ化水素ガス導入系19b、希ガス導入系19cおよび酸化性ガス導入系19dそれぞれは、ガス流量調整バルブを具えたものとするのが良い。またこれら導入系19b、19c、19dは並列の関係で設けてあり、かつ、それらの出力側を接続して3者を混合できる構成としてある。そして、上述のクリーニングガス供給・停止バルブ19aに接続してある。なお、フッ化水素ガス導入系は、例えば、気相制御法によるもの、または液相制御法によるもので構成出来る。前者の例を図2(A)に示し、後者の例を図2(B)に示した。図2

(A)に示した気相制御法によるフッ化水素ガス導入系は、フッ化水素を貯蔵する容器19baと、質量流量制御器19bbと、配管19bcと、温度制御機構19bdとを具えたものとしてある。ここで、温度制御機構19bdは、容器19ba自体を該容器19ba中のフッ化水素を気化し得る温度T1に制御し、さらに、質量流量制御器19bbと配管19bcとでフッ化水素ガスが液化しないようこれら部分を所定温度(ここではT2、T3。T1 < T2 < T3)に制御するものとしてある。また、図2(B)に示した液相制御法によるフッ化水素ガス導入系は、フッ化水素を貯蔵する容器19baと、フッ化水素を気化器に送るためのポンプ19bxと、当該気化器19byとを具えたものとしてある。

【0022】なお、フッ化水素ガス導入手段19の構成は図1の例に限られない。例えば、①:クリーニングガス供給・停止バルブ19aとフッ化水素ガス導入系19bとで構成する場合があつても良いし、②:クリーニングガス供給・停止バルブ19aとフッ化水素ガス導入系19bと、希ガス導入系19cとで構成する場合があつても良いし、③:クリーニングガス供給・停止バルブ19aとフッ化水素ガス導入系19bと、酸化性ガス導入系19dとで構成する場合があつても良い。また、設計によっては、クリーニングガス供給・停止バルブ19aを設けない場合があつても良い。

【0023】図1の構成の装置において成膜副生成物をクリーニングする際すなわち第一発明を実施する際は、上記フッ化水素ガス導入手段19を介して反応室11に、クリーニングガスとしての、フッ化水素ガス、或はフッ化水素ガスと希ガスとの混合ガス、或はフッ化水素ガスと酸化性ガスとの混合ガス、或はフッ化水素ガスと希ガスと酸化性ガスとの混合ガスを導入して、フッ化水素ガスのプラズマによるクリーニング処理を行なうことができる。

【0024】

【実施例】以下、この発明の範囲内のいくつかの実施例を比較例と共に説明する。先ず、図1を用いて説明したプラズマCVD装置によりa-Si及びSiNを約2μm成膜する。その後、反応室11内を以下に説明するいくつかの実施例の条件および比較例の条件によりそれぞれクリーニングしそれぞれの条件でのクリーニング速度を測定する。なお、クリーニングにおける反応室内圧力、電極間間隔、印加する高周波電力の各条件であるが、実施例および比較例共に、反応室11内の圧力を100Pa、電極13の間隔を100mm、この電極間(電極及び基板ホルダ間)に印加する高周波電力を2KW(ただし周波数は13.56MHz)とそれぞれしている。なお、高周波電力を2KWとしているのは、この程度の電力とするとクリーニング速度に与える高周波電力の影響を除去できるようになるためである(詳細は後に図3、図4を用いて説明する。)。また、反応室11はアルミニウム製のものとし、電極13はその大きさが400mm×500mmのものでかつニッケル製のものとし、基板ホルダ23はその大きさが370mm×475mmのものでかつニッケル製のものとしている。また、実施例および比較例それぞれにおけるクリーニングガスは次のとおりとしている。実施例1ではクリーニングガスとしてフッ化水素ガスのみを用いた。実施例2ではクリーニングガスとしてフッ化水素ガスに酸素ガスを10%(O2 : (HF+O2) = 100scm : 1000scm)加えた混合ガスを用いた。実施例3ではクリーニングガスとしてフッ化水素ガスにエタノールガスを10%(CH3OH : (CH3OH+HF) = 100 : 100)加えた混合ガスを用いた。実施例4ではクリーニ

ガスとしてフッ化水素ガスとアルゴンガスとを流量比で1:1で混合したガスを用いた。実施例5ではクリーニングガスとしてフッ化水素ガスとアルゴンガスとメタノールガスとを流量比で10:10:1で混合したガスを用いた。一方、比較例1ではクリーニングガスとしてNF₃ガスを用いた。また比較例2ではクリーニングガスとしてCF₄ガスを用いた。また比較例3ではクリーニングガスとしてC₂F₆ガスを用いた。また比較例4ではクリーニングガスとしてSF₆ガスを用いた。なお、いずれの水準の場合もクリーニングガスは1000sccmの流量で供給した。また、クリーニン

グの完了点は、反応室内壁の成膜物質が完全に除去された時点とした。これは、自己バイアス電圧、高周波電力電圧、放電インピーダンスのいずれかをモニターする事で検出した。クリーニング完了後、反応室内部を観察し、クリーニング副生成物の有無を確認し、また、上記モニター方法が正確であることを確認した。

【0025】これら実施例及び比較例の結果を実施例にあっては表1にまた比較例にあっては表2にそれぞれ示した。

【0026】

【表1】

表1：実施例1～5の結果を説明するための表

実施例No.	1	2	3	4	5
クリーニングガス	HF	HF/O ₂	HF/CH ₃ OH	HF/Ar	HF/Ar/CH ₃ OH
クリーニング速度 (Å/min)					
a-Si	720	850	860	820	880
SiN	820	930	1000	950	1200
クリーニング 副生成物	なし	なし	なし	なし	なし

表2：比較例1～4の結果を説明するための表

比較例No.	1	2	3	4
クリーニングガス	NF ₃	CF ₄	C ₂ F ₆	SF ₆
クリーニング速度 (Å/min)				
s-Si	800	240	320	480
SiN	1020	430	610	550
クリーニング 副生成物	有り	有り	有り	有り

【0027】これら表1および表2の結果からも明らかに、実施例1～5および比較例1～4の実験から次のようなことが分かった。まず、比較例1のNF₃によるプラズマクリーニングでは高いクリーニング速度が得られた。しかし、クリーニング後、反応室を観察したところ、アルミの反応室壁表面に白色粉末状のクリーニング生成物がみられ、アンモニアのような刺激臭がした。このクリーニング生成物は、配管やバルブ中にも存在し、水拭きによる除去を行う必要があった。また、比較例2、3、4のCF₄、C₂F₆、SF₆によるプラズマクリーニングでは、比較例1のNF₃クリーニングに比べて半分程度のクリーニング速度しか得られなかつた。また、クリーニング後の反応室内壁にはクリーニング生成物があり、これはアルミ壁がフッ化したAlFxであることがEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:エネルギー分散型X線分光法) 解析の結果から

分かった。SF₆クリーニングの後には硫黄のような刺激臭がし、その直後に成膜したa-Siの膜中には不純物として硫黄が0.1%存在することがSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer:二次イオン質量分析計)による表面元素分析の結果から確認された。

【0028】これに対し、実施例1のHFガスによるプラズマクリーニングでは、NF₃ガスによるプラズマクリーニングと同等近くのクリーニング速度を達成する事ができ、かつ、成膜副生成物の残留がなく、然も、珪藻化アンモニウム等固体のクリーニング副生成物も存在しなかつた。

【0029】また、実施例2、3に示すように、HFガスに酸素、エタノールなどの酸化性ガスを加えることにより更に高いクリーニング速度が得られた。

【0030】また、実施例4に示すHFガスとArガスとの混合ガスによるプラズマクリーニングでは、プラズ

マが広がったことが目視で確認され、クリーニング速度も向上した。

【0031】また、実施例5に示す、HFガスとArガスとエタノールガスとの混合ガスによるクリーニングでは、更にクリーニング速度が向上し、NF₃によるクリーニング速度を上回った。

【0032】これらの結果から、HFガスを用いた場合、また、HFガスと希ガスおよびまたは酸化性ガスとの混合ガスを用いた場合それぞれでこの発明の効果が得られることが理解出来る。

【0033】また、上記実験とは別に、実施例6～9、比較例5～9の実験を行なった。すなわち、用いるクリーニングガスを以下に説明するようなガスとした際のSiN膜に対するエッティング速度と高周波電力との関係について、それぞれ調べた。なお、実施例6ではクリーニングガスとしてHFガスを流量1000sccmで用いた。また、実施例7ではクリーニングガスとしてHFガスとArガスとの混合ガス（流量比で1:1）を流量1000sccmで用いた。また、実施例8ではクリーニングガスとしてHFガスとCH₃OHガスとの混合ガス（流量比で1:1）を流量1000sccmで用いた。また、実施例9ではクリーニングガスとしてHFガスとCH₃OHガスとの混合ガス（流量比で1:1:1）を流量1000sccmで用いた。一方、比較例5ではクリーニングガスとしてNF₃を流量1000sccmで用いた。また、比較例6ではクリーニングガスとしてNF₃を流量800sccmで用いた。また、比較例7ではクリーニングガスとしてNF₃を流量600sccmで用いた。また、比較例8ではクリーニングガスとしてCF₄を流量1000sccmで用いた。また、比較例9ではクリーニングガスとしてCF₄を流量500sccmで用いた。そして、各クリーニングガスを用いた場合でかつ高周波電力を0～3.5kWの範囲で種々に変化させた場合のSiN膜のクリーニング速度を測定した。その結果を、実施例にあっては図3に示し、比較例にあっては図4に示した。

【0034】これら図3および図4から分かるように、実施例および比較例いずれの場合もクリーニング速度に対し高周波電力は影響力をもつことが分かる。しかし、高周波電力の大きさが2kWを越えるとその影響度が小

さくなることが理解出来る。このため、上記表1および表2を用い説明した実験の際の高周波電力は2kWとしている。

【0035】

【発明の効果】上述した説明から明らかな様に、この出願の第一発明のプラズマCVD装置のクリーニング方法によれば、クリーニングガスのプラズマにより反応室内をクリーニングするに当たりクリーニングガスとしてフッ化水素ガス、またはこれと希ガスおよびまたは酸化性ガスとの混合ガスを用いる。この場合のクリーニングガスは安価でかつ除害と検知が容易で然も成膜副生成物に対し活性があるので、従来に比べ、設備費、装置の維持費の削減、スループットの向上が図れ、かつ、クリーニング副生成物の残留がなく、高いエッティングレートでチャンバー内の隅々までクリーニングできるクリーニング方法が実現される。

【0036】また、この出願の第二発明のプラズマCVD装置によれば、通常のCVD装置にさらにクリーニングガス導入手段としてのフッ化水素ガス導入手段を設けたので、第一発明の実施を容易とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】発明の実施の形態の説明図（その1）であり、第二発明のプラズマ装置の一構成例を示した図である。

【図2】発明の実施の形態の説明図（その2）であり、フッ化水素ガス導入手系の構成例の説明図である。

【図3】実施例の説明図である。

【図4】比較例の説明図である。

【符号の説明】

1 1 : 反応室

1 3 : 電極

1 5 : 高周波電力印加手段

1 7 : 薄膜作成用ガス導入手手段

1 9 : フッ化水素ガス導入手手段

1 9 a : クリーニングガス供給・停止用バルブ

1 9 b : フッ化水素ガス導入手系

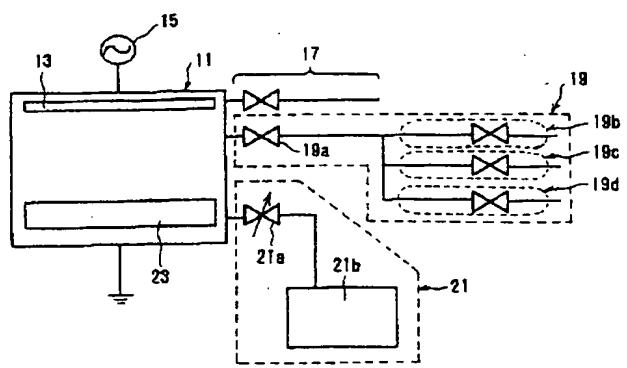
1 9 c : 希ガス導入手系

1 9 d : 酸化性ガス導入手系

2 1 : 排気系

2 3 : 基板ホルダ

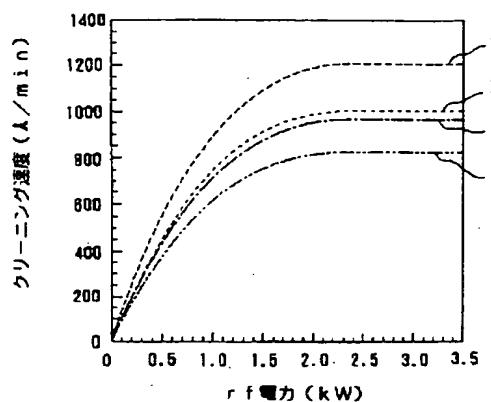
【図1】



11: 反応室 13: 電極
 15: 高周波電力印加手段 17: 混層作成用ガス導入手段
 19: フッ化水素ガス導入手段
 19a: クリーニングガス供給・停止バルブ
 19b: フッ化水素ガス導入系
 19c: 希ガス導入系
 19d: 酸化性ガス導入系
 21: 排気系
 21a: 圧力調整弁
 21b: 真空ポンプ
 23: 基板ホルダ

発明の実施の形態の説明図（その1）

【図3】



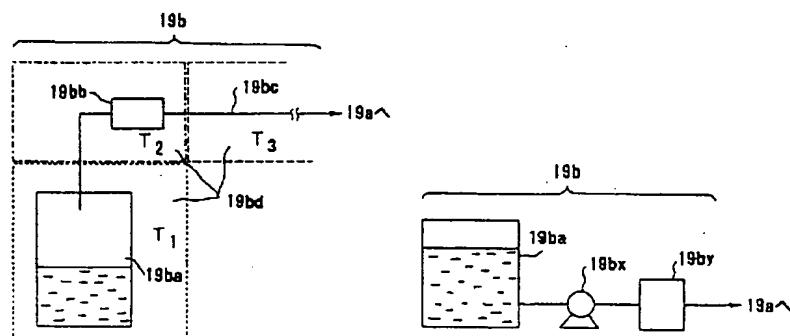
I: 実施例6 (HFガスを流量1000sccmで用いた)
 II: 実施例7 (HF/Arを流量1000sccmで用いた)
 III: 実施例8 (HF/CH₃OHを流量1000sccmで用いた)
 IV: 実施例9 (HF/Ar/CH₃OHを流量1000sccmで用いた)

実施例の説明図

【図2】

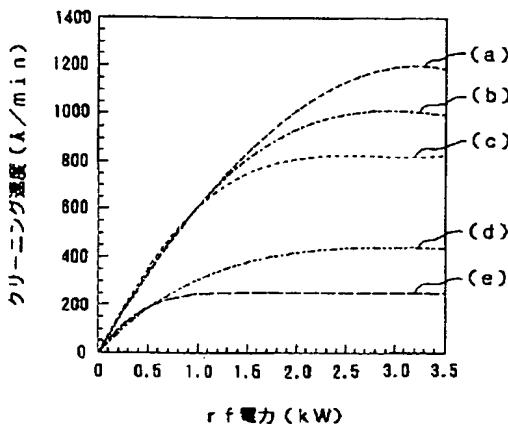
(A)

(B)



発明の実施の形態の説明図（その2）

【図4】



(a) : 実施例5 (NF₃ を流量1000sccmで用いた)
 (b) : 実施例6 (NF₃ を流量 800sccmで用いた)
 (c) : 実施例7 (NF₃ を流量 600sccmで用いた)
 (d) : 実施例8 (CF₄ を流量1000sccmで用いた)
 (e) : 実施例9 (CF₄ を流量 500sccmで用いた)

比較例の説明図

【手続補正書】

【提出日】平成8年6月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】そこで、プラズマCVD装置において成膜副生成物を除去する場合、クリーニングガスのプラズマを用いる方法が採られている。そして、クリーニングガスとしては、常温で安定でかつ必要なエッチングレートを確保できる等の理由から、NF₃、C₂F₆、CF₄、SF₆等のガスが用いられていた（例えは文献I：ディスプレイ マニュファクチャリング テクノロジ カンファレンス（Display Manufac turing Technology Conference (1995) 予稿集pp. 69-70）。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】第1に、ガス自体が高価である。そのため、典型的な量産用プラズマCVD装置の減価償却費を除いたランニングコストのうち、NF₃ガスそのものの費用の割合は、50%を越えている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】第2に、NF₃は常温で化学的に安定であるため、その除害および検知が容易でなく、その除害設備および検知設備を用意するための初期投資がかさんでしまう。また、除害のためのランニングコストも高いものとなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】第3に、NF₃を用いるとクリーニング副生成物として珪藻化アンモニウム ((NH₃)₂SiF₆) が反応室内壁や排気配管内部に生成する。このクリーニング副生成物は成膜副生成物の場合と同様に発塵源となる。また、真空ポンプ等の排気系を損傷する。これらを防止するために、反応室や排気系を大気放置してそこを水拭きしたり、或は、フッ素ガスによるクリーニング（プラズマではなく単にフッ素ガスを用いたクリーニング）をする等を行なう必要が生じ、結局スループットの低下、装置のランニングコストの増加を引き起こす。

すことになる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】また、C₂F₆やCF₄ガスは地球温暖化の原因と考えられているガスであるため、使用を控えたいたものである。また、これらガスも非常に安定であるため除害設備が高価なものとなる。また、これらガスを使用した後は反応室内に炭素或はフッ化炭素が残留するため、クリーニング後に成膜される目的の薄膜の膜質を劣化させる危険性が高い。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】この発明はこのような点に鑑みなされたものであり、従ってこの発明の目的は、クリーニングガスによるプラズマを用いたプラズマCVD装置のクリーニング方法であって、従来に比べ安価でかつクリーニングガス自体の除害が容易で然もクリーニング副生成物の残留の少ない方法と、その実施に好適なプラズマCVD装置とを提供することにある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】HFガスは、(1)・安価(NF₃ガスの1/3の値段)、(2)・水スクラバーでの溶解、中和により簡便に除去が可能、(3)・例えば上記(2)の方法等により除去ができるので環境や人体に与える影響が比較的小さい、(4)・その化学的反応性の高さから、成膜副生成物を良好に分解し残留させない(5)・その化学的反応性の高さから検知が容易である、(6)・反応室内に残留するのはフッ素と水素だけなので、フッ素と窒素が残留するNF₃や、フッ素と硫黄が残留するSF₆や、フッ素と炭素が残留するCF₄等の従来のクリーニングガスに比べて、目的の膜を劣化させにくい、クリーニング副生成物の生成が少ない等の、クリーニングガスに必要な種々の特徴を有している。このため、従来のクリーニングガスを用いていた場合に生じていた問題点を解決できる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】図1の構成の装置において成膜副生成物をクリーニングする際すなわち第一発明を実施する際は、上記フッ化水素ガス導入手段19を介して反応室11に、クリーニングガスとしての、フッ化水素ガス、或はフッ化水素ガスと希ガスとの混合ガス、或はフッ化水素ガスと酸化性ガスとの混合ガス、或はフッ化水素ガスと希ガスと酸化性ガスとの混合ガスを導入して、フッ化水素ガスのプラズマによるクリーニング処理を行なうことができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】また、上記実験とは別に、実施例6～9、比較例5～9の実験を行なった。すなわち、用いるクリーニングガスを以下に説明するようなガスとした際のSiN膜に対するエッティング速度と高周波電力との関係について、それぞれ調べた。なお、実施例6ではクリーニングガスとしてHFガスを流量1000sccmで用いた。また、実施例7ではクリーニングガスとしてHFガスとArガスとの混合ガス(流量比で1:1)を流量1000sccmで用いた。また、実施例8ではクリーニングガスとしてHFガスとCH₃OHガスとの混合ガス(流量比で1:1)を流量1000sccmで用いた。一方、比較例5ではクリーニングガスとしてNF₃を流量1000sccmで用いた。また、比較例6ではクリーニングガスとしてNF₃を流量800sccmで用いた。また、比較例7ではクリーニングガスとしてNF₃を流量600sccmで用いた。また、比較例8ではクリーニングガスとしてCF₄を流量1000sccmで用いた。また、比較例9ではクリーニングガスとしてCF₄を流量500sccmで用いた。そして、各クリーニングガスを用いた場合でかつ高周波電力を0～3.5KWの範囲で種々に変化させた場合のSiN膜のクリーニング速度を測定した。その結果を、実施例にあっては図3に示し、比較例にあっては図4に示した。